

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-173622
(P2002-173622A)

(43) 公開日 平成14年6月21日(2002.6.21)

(51) Int.Cl.¹
C 0 9 D 11/00
B 4 1 M 5/00
C 0 9 K 11/06

索引記号

F I
C 09 D 11/00
B 4 1 M 5/00
C 09 K 11/06

テ-マ-ト^{*}(参考)
2 H 0 8 6
4 J 0 3 9

審査請求・未請求・請求項の数 8 Q1 (余 11 頁)

(21)出願番号 特願2000-372782(P2000-372782)
(22)出願日 平成12年12月7日(2000.12.7)

(71)出願人 000103895
オリエント化学工業株式会社
大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号

(72)発明者 今西 恵施
大阪府寝屋川市誠良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社内

(72)発明者 山▲崎▼ 康寛
大阪府寝屋川市誠良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社内

(74)代理人 100062144
弁理士 青山 茂（外1名）

最終頁に總ぐ

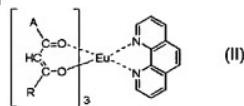
(54) 「発明の名称】 裁外被吸起型インキ組成物

(57) [要約]

【課題】 紫外線照射下で十分な発光強度を示す紫外線
 動起型インキ組成物を提供すること

【解決手段】式

[化1]

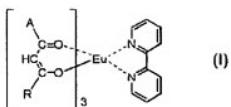


〔式中、Aは、アルキル基、アルコキシ基、及びハロゲンからなる群から選択される置換基を有していてもよい。2-ナフチル基であり、Rは炭素数1乃至3の含フッ素アルキル基又はメチル基である。〕で表されるユウロビウム錯体を含む紫外線起因型イオン錯体成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式

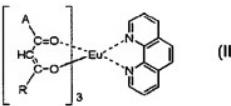
【化1】



【式中、Aは、アルキル基、アルコキシ基、及びハロゲンからなる群から選択される置換基を有していてもよい2-ナフチル基であり、Rは炭素数1乃至3の含フッ素アルキル基又はメチル基である。】で表されるユウロビウム錯体を含む紫外線励起型インキ組成物。

【請求項2】 式

【化2】



【式中、Aは、アルキル基、アルコキシ基、及びハロゲンからなる群から選択される置換基を有していてもよい2-ナフチル基であり、Rは炭素数1乃至3の含フッ素アルキル基又はメチル基である。】で表されるユウロビウム錯体を含む紫外線励起型インキ組成物。

【請求項3】 式

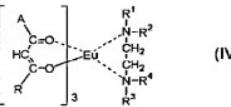
【化3】



【式中、Aは、アルキル基、アルコキシ基、及びハロゲンからなる群から選択される置換基を有していてもよい2-ナフチル基であり、Rは炭素数1乃至3の含フッ素アルキル基又はメチル基である。】で表されるユウロビウム錯体を含む紫外線励起型インキ組成物。

【請求項4】 式

【化4】



【式中、Aは、アルキル基、アルコキシ基、及びハロゲンからなる群から選択される置換基を有していてもよい

10

2-ナフチル基であり、Rは炭素数1乃至3の含フッ素アルキル基又はメチル基であり、R¹、R²、R³及びR⁴は、互いに独立して水素原子、アルキル基またはアリール基である。】で表されるユウロビウム錯体を含む紫外線励起型インキ組成物。

【請求項5】 前記RがCF₃基である請求項1乃至4のいずれかに記載の紫外線励起型インキ組成物。

【請求項6】 前記式(I)の2, 2'-ビペリジンが、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基及びハロゲンからなる群から選択される置換基を有する請求項1記載の紫外線励起型インキ組成物。

【請求項7】 前記式(II)の1, 10-フェナントロリンが、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基及びハロゲンからなる群から選択される置換基を有する請求項1記載の紫外線励起型インキ組成物。

【請求項8】 前記式(III)の2, 2'-ビキノリンが、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基及びハロゲンからなる群から選択される置換基を有する請求項1記載の紫外線励起型インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸収波長が紫外領域にあり、螢光発色域が赤色域にあるユウロビウム錯体を含んでなる紫外線励起型インキ組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、機能性有機物という言葉が用いられるようになり、電子、光学ディバイスに有機物を利用する研究が盛んになってきている。その中でフォトルミネッセンス(PL)現象を有する発光化合物(自発光化合物)が知られている。

【0003】発光化合物の用途の一例としてはセキュリティーアイコンがある。セキュリティーアイコンとは、可視光线下では辨別が不可視であるが、紫外線、例えば、ブラックライトランプで照射した場合には筆跡が発光して、記録情報を読むことができるアイコンをいう。

【0004】セキュリティーアイコンは、秘密保持などの目的で偽造や複写を防止したり、機密情報を記録する目的で使用される。例えば、商品のロット番号、暗号等をセキュリティーアイコンで記録すると、商品の流通経路の追跡、偽商品の防止対策が容易となり、しかも可視光线下では視認されないため、改竄や損傷の怖れも少なくなる。

【0005】特開2000-144029号公報には、可視光領域で実質的に不可視であって、紫外線により励起されて610±20μmに発光中心波長を有するユウロビウム(Eu)を含む色素と、ポリビニル系樹脂とを含有するとともに、ホスフィンオキサイド化合物、ホスフィンサルファトイド化合物およびホスフィン化合物の中から選ばれる少なくとも1種のリン酸系化合物を含有し、かつ水または/およびエタノールを溶媒中94重量

50

し、かつ水または/およびエタノールを溶媒中94重量

%以上含有することを特徴とするインキ組成物が提案されている。

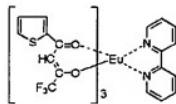
【0006】また、ユウロビウム系錯体の発光化合物を用いるインキ組成物にし、紫外線照射により視認しうるジェット印刷用性インキ（特公昭54-222336号）、熱転写用蛍光ユウロビウムコンプレックス（特公平6-15269号）、発光性化合物（例えば、アンモニウム塩を対イオンに有するテトラ（ベンゾイルトリフルオロオラセトナート）ユウロビウム錯体）を含むインキ組成物（特開昭6-4085号、同64-26583号）、二配座配位子、例えばビペリジン誘導体やフェナントロリン誘導体が配位したユウロビウム錯体を含有する発光性インキ組成物（特開平3-50291号）、4,4,4-トリフルオロオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタジオナート・ユウロビウムキレート化合物及びアルコール系溶剤を含有するインクジェット印刷用インキ組成物（特開2000-160083号）等が知られている。

【0007】特公平6-15269号公報には、以下に示すユウロビウム錯体（後述の比較例化合物1に同じ）の合成法が記載されている。すなわち、同公報における化合物6は、トリス（テノイルトリフルオロアセトナート）ユウロビウム（III）錯体（1mmol）をエタノール（10ml）に溶解し、例えば、二配座配位子として2,2-ビペリジン（1mmol）のエタノール溶液を搅拌しながら添加し、15分後、水20mlを添加して、生成した沈殿を沪過し乾燥することにより得ている。

【0008】（比較例化合物1）

【0009】

【化5】

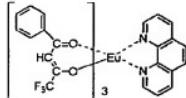


【0010】また、下記に示すトリス（ベンゾイルトリフルオロオラセトナート）ユウロビウム系錯体（後述の比較例化合物2に同じ）の合成に関しては、例えば特開平3-50291号公報（実施例2）に記載されている。

【0011】（比較例化合物2）

【0012】

【化6】



【0013】セキュリティーアイントとして実用化することを考えた場合、インキの筆跡はブラックライトランプ、特に360nm光で照射した場合にはっきりと視認できる程度に発光する必要がある。しかしながら、これら従来の発光化合物やインキ組成物では発光強度が未だ不十分である。

【0014】従って、紫外線照射下で筆跡をはっきりと視認できる、発光強度に優れた紫外線励起型インキ組成物の開発が望まれている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、紫外線照射下で十分な発光強度を示す紫外線励起型インキ組成物を提供することにある。

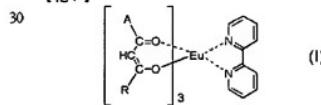
【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、可視光下では実質的に無色でありながら、紫外域波長に吸収を有し、紫外外で励起すると、赤色付近の波長に強い発光を有するユウロビウム錯体を含有する紫外線励起型インキ組成物を提供するものである。

【0017】本発明は、下記式(I)乃至式(IV)で表されるいずれかのユウロビウム錯体を含む紫外線励起型インキ組成物を提供する。これらのユウロビウム錯体自体は公知である。その合成法や特性は、例えば、日本化学会誌、1981年、No.1、第66~73頁、及びBull. Chem. Soc. Jpn., 71, 2253~2258 (1998) 等に記載されている。

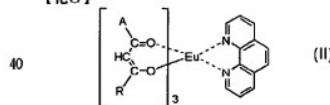
【0018】

【化7】



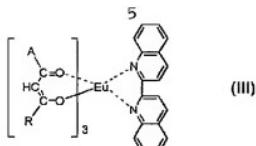
【0019】

【化8】



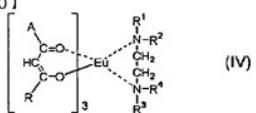
【0020】

【化9】



[0021]

化10



【0022】式(I)乃至式(IV)中、Aは置換基を有していてもよい1-ナフチル基であり、Rは炭素数1乃至3の含フッ素アルキル基又はメチル基であり、R¹、R²、R³及びR⁴は、互に独立して水素原子、アルキル基またはアリール基である。

【0023】従来、インキ組成物用の赤色発光化合物としては、ユエロビウム系の β -ジケトン錯体が知られている。一配座又は二配座配位子を有するユエロビウム錯体としては、テノイルトリフルオロアセトン系やペンゼンイルトリフルオロアセトン系のものが多く提案されているが、上記二配座配位子を有するナフトイルトリフルオロアセトン系のユエロビウム錯体を含有するインキ組成物は知らない。

[0024]

【発明の実施の形態】本発明のインキ組成物が含有する式(I)、式(II)、式(III)または式(IV)で表される発光化合物は、3価のユウロビウムと、2-ナフチル基が結合した特定の8-ジクレトイン誘導体と、二配位配位子としての2, 2'-ビピリジン(誘導体)、1, 1-オーフェナントロリン(誘導体)、2, 2'-ビキノリン(誘導体)またはエチレンジシアミン誘導体とからなる構造を有するユウロビウム(III)錯体である。

【0025】式(I)、式(II)、式(III)または式(IV)において、2-ナフチル基Aの置換基はアルキル基、アルコキシ基、又はハログエンである。より具体的には、2-ナフチル基Aの置換基は炭素数4までのアルキル基、炭素数4までのアルコキシ基、及びハログエン原子からなる群から選択される。

[0026] 2-ナフチル基の具体例としては、2-ナフチル基、1-メチル-2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-2-ナフチル基、5-メチル-2-ナフチル基、6-メチル-2-ナフチル基、7-メチル-2-ナフチル基、8-メチル-2-ナフチル基、4-エチル-2-ナフチル基のような炭素数1乃至4のアルキル基置換2-ナフチル基；1-メトキシ-2-ナフチル基、3-メトキシ-2-ナフチル基

4-メトキシ-2-ナフチル基、5-メトキシ-2-ナフチル基、6-メトキシ-2-ナフチル基、7-メトキシ-2-ナフチル基、8-メトキシ-2-ナフチル基、6-エトキシ-2-ナフチル基のような炭素数1乃至4のアルキヨニ基置換2-ナフチル基；あるいはハロゲン置換2-ナフチル基等が挙げられる。

【0027】式(I)、式(II)、式(III)または式(IV)において、RはCF₃基、CF₂H基、CFH基、C₂F₅基、CH(CF₃)₂基、CF₃CF₂CF₃基等の炭素数1乃至3の含フッ素アルキル基又はメチル基であり、一般にはCF₃基であることが好ましい。

【0028】また、式(IV)の二座配位子であるエチレンジアミン誘導体におけるR¹、R²、R³及びR⁴の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1乃至5のアルキル基、フェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。

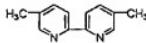
〔0029〕式(I)、(II)または式(III)の二配座配位子(2, 2'-ビビリジン(誘導体)、1, 1-0-フェナントロリン(誘導体)、又は2, 2'-ビキノリン(誘導体))は置換基を有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1乃至6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基)、炭素数1乃至3のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基)、アリール基(例えば、フェニル基、トリル基)、アラカル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基)、ハログン基としてはCl、F、Br、I等が挙げられる。

【0030】また、上記二配座配位子は置換基としてカルボニル基、水酸基、アシル基、及びアルコキシカルボニル基等を有していてもよい。

【0031】上記二配座配位子としては下記の化合物が例示できる。勿論、置換基としてのメチル基は例示した他の置換基であってもよい。

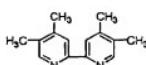
【0032】

【化11】



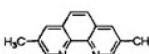
40 [0033]

[化12]



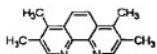
(0034)

[化13]



【0035】

【化14】



【0036】

【化15】



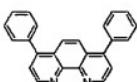
【0037】

【化16】



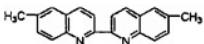
【0038】

【化17】



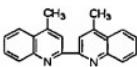
【0039】

【化18】



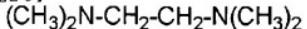
【0040】

【化19】



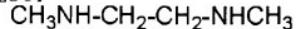
【0041】

【化20】



【0042】

【化21】



【0043】本発明で用いるユウロビウム錯体は、 β -ジケトン誘導体としての、例えば4, 4, 4-トリフォロオロ-1-(2-ナフチル)-1, 3-ブタンジオン(3 mol)と、3倍のユウロビウム塩化物(1 mol)と、二配座配位子としての上記2, 2'-ビピリジン(誘導体)、1, 10-フェナントロリン(誘導体)、2, 2'-ビキノリン(誘導体)、またはエチレ

ンジアミン誘導体(1 mol)及び1 N-NaOHを、有機溶剤(例えばエタノール)中で加熱混合することにより得られる。

【0044】具体的には、4, 4, 4-トリフォロオロ-1-(2-ナフチル)-1, 3-ブタンジオン(3 mmol)と、塩化ユウロビウム(III)六水和物(1 mmol)と、二配座配位子としての例えば1, 10-フェナントロリン(誘導体)(1 mmol)、及び1 N-NaOHとをエタノール中に混合して、加熱することにより合成できる。

【0045】得られたユウロビウム錯体は、本発明のインキ組成物の着色剤又は蛍光発色剤として用いる。すなわち、このユウロビウム錯体を溶剤に溶解し、パインダーフィルム、各種界面活性剤等のインキ組成物に通常含まれる成分と混合して本発明のインキ組成物が得られる。

【0046】ユウロビウム錯体の配合量は、インキ組成物中のユウロビウム錯体の濃度が0. 01～5重量%、好ましくは0. 1～3重量%となる量とする。インキ組成物中のユウロビウム錯体の濃度が0. 01重量%未満になると発光量が少なくなり、発光の読み取りが難しくなり、5重量%を越えると自己吸収が生じて、発光強度が小さくなる。

【0047】本発明のインキ組成物に用いられる溶剤としては、具体的にはアセトン、メチルエチカルトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、4-メトキシ-4-メチルペタノン等のケトン系溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ペタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、プロパンオール、イソブロパノール等のアルコール系溶剤、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、プロピレンギリコール等のグリコール系溶剤、1, 2-ヘキサンジオール、2, 4, 6-ヘキサントリオール等のボリオール、ジオキサン、エチレンギリコールモノメチルエーテル、エチレンギリコールモノエチルエーテル、プロピレンギリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸n-ブロビル等のエステル系溶剤、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、クロロホルム等のハログン化炭化水素系溶剤、ジメチルスルホキシド、n-メチル

30 アルコール系溶剤、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、プロピレンギリコール等のグリコール系溶剤、1, 2-ヘキサンジオール、2, 4, 6-ヘキサントリオール等のボリオール、ジオキサン、エチレンギリコールモノメチルエーテル、エチレンギリコールモノエチルエーテル、プロピレンギリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸n-ブロビル等のエステル系溶剤、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、クロロホルム等のハログン化炭化水素系溶剤、ジメチルスルホキシド、n-メチル
40 -2-ヒドロキシド、アーバーブルラクトン、トルエン、キシレン、高沸点石油系溶剤が例示される。これらの溶剤は単独または複数種を混合して用いられる。

【0048】好ましい溶剤としては、本発明のインキ組成物が含有する発光化合物を溶解することができるアルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エスチル系溶剤、あるいはこれらの混合物である。

【0049】本発明のインキ組成物に用いられるパインダーフィルムは発光化合物を良好に定着させるためのものであり、上記溶剤に対する溶解性が良好であり、インキ組成物の粘度を適度に調整できるものとして、以下のよう

な樹脂を挙げることができる。すなわち、ポリメチルアクリレート、ポリエチレンアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルメタクリレート等のポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルビロリドン、ビニルビロリドン-酢酸ビニル共重合体等のポリビニル系樹脂、ポリスチレン、ポリウレタン、アクリルウレタン、ポリエステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオフィレン、ポリビニルマラミド及びそれらの共重合体、アミノ樹脂、アルキッド樹脂、エボキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ロジン、ロジン変性樹脂(フェノール、マレイン酸、フマル酸樹脂等)、石油樹脂、エチセルロース、ニトロセルロース等のセルロース系樹脂、天然樹脂(アラビゴム、ゼラチン等)等が例示され
る。

【0050】好ましいバインダー樹脂としては、ポリアミド系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリアクリレート系樹脂である。

【0051】また、本発明のインキ組成物には、ポリアミド系インキ用ワニス（ポリアミド樹脂、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、n-ヘプタン、その他等）、アクリル系インキ用ワニス（アクリル樹脂、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、その他等）、染料型インキ用ワニス（アルコール、タニン酸又はフェノール樹脂等）、螢光インキ用ワニス（エチルヒドロキシエチルセルロース、ロジンのペントエリーストールエステル、ミネラルスピリット、その他）等の油性ワニスも好んで使用できる。

【0052】これらはのバインダー樹脂の使用量としては、インキ組成物中0.5～3.0重量%が例示され、好ましくは1～1.0重量%である。0.5重量%よりも少ないと非浸透性の被記録体に対して発光化合物を十分に定着できない。また、3.0重量%よりも多くなると、インキ組成物の吐出安定性を低下させことがある。また、発光化合物の周囲をバインダー層が厚く覆うことになり、発光化合物の発光の低下を招く恐れがあるばかりか樹脂に起因する発光の発生も障害になる可能性をもつていて

【0053】また、本発明のインキ組成物には、各種界面活性剤（例えば、アルキル硫酸エーステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アルキルアミン塩等のアミオン性、ノニオン性、カチオン性、両イオン性界面活性剤）、分散剤（例えば、ロジン酸石鹼、ステアリン酸石鹼、オレイン酸石鹼、Na-ジーザーナフチルメタノジサルフェート、Na-ラウリルサルフェート、Na-ジエチルヘキスルホボクサンニート）、あるいはシロキシキストリニン（CD）（例えば、 β -CD、ジメチル- β -CD、メチル- β -CD、ドロキシエチル- β -CD）等が用いられる。

D、ヒドロキシプロピル- β -CD等)、消泡剤(例えば、各種界面活性剤)等を添加することができる。これらの添加剤は、インキ組成物に対して0.5~10重量%、または1~5重量%程度用いることができる。

【0054】本発明のインキ組成物が含有する発光化合物は、上記各種の溶媒及び／又は樹脂等に一般に可溶性もしくは良好分散性を示し、これに紫外光で照射すると赤

本発明は、これにて発光せず、赤色域(610nm乃至630nm)に発光を示す(実施例参照)。例えばブラックライトランプのような紫外線ラムブンにより紫外光(約360nm)を、本発明のユクロビウム錯体の有機溶剤液(例えばエタノール溶液)に照射して、ユクロビウム錯体を励起させ、赤色域に発光させることができる。したがって、本発明のインキ組成物は可視光のもとでは発光せず、紫外光のもとでは赤色に発光し、セキュリティーラインとして有用である。

【0055】
【発明の効果】可視光下では実質上不可視であり、紫外光のもとで赤色領域に強い発光色を示すので、オフィスにおける書類、各種容器のマーキング、バーコード等の印字・印刷、カッティング等に構成を有する印刷物の分類

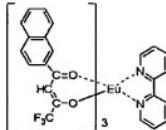
【0056】
【実施例】以下、合成例及び実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、以下において「部」とあるのは、「重量部」を意味する。

【0057】合成例1

4, 4, 4-トリフォルオロ-1-(2-ナフチル)-1, 3-ブタンジオン [7.98g、0.03mol (東京化成社製)]、2, 2'-ビピリジン [1.56g、0.01mol (和光純薬社製)]、塩化ユロビウム (III) 六水和物 [3.66g、0.01mol (和光純薬社製)]、及び 1N の水酸化ナトリウム 30ml を、エタノール 100ml 中に混合、加热搅拌 (約 40°C で約 1 時間) することにより下記構造の目的物 1.0g (発光物質 1)を得た。

{0058}

【化22】



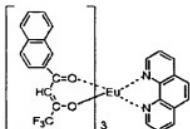
【0059】合成例2

4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-ナフチル)-1, 3-ブタンジオン〔7.98g、0.03mol(東京化成社製)〕、1, 10-フェナントリオーン〔1.98g、0.01mol(東京化成社製)〕、塩酸フロピウム(III)六水和物〔3.66g、0.0

1 mol (和光純薬社製)】、及び1Nの水酸化ナトリウム30mlを、エタノール100ml中に混合、加熱攪拌(約40°Cで約2時間)することにより下記構造の目的物10g(発光化合物2)を得た。

【0060】

【化23】

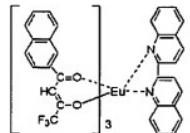


【0061】合成例3

4, 4, 4-トリフルオロオロ-1-(2-ナフチル)-1, 3-ブタンジオン【7. 98g、0. 03mol (東京化成社製)】、2, 2'-ビキノリン【2. 56g、0. 01mol (東京化成社製)】、塩化ユロビウム(III)六水和物【3. 66g、0. 01mol (和光純薬社製)】、及び1Nの水酸化ナトリウム30mlを、エタノール100ml中に混合、加熱攪拌(約40°Cで約1時間)することにより下記構造の目的物1g(発光化合物3)を得た。

【0062】

【化24】

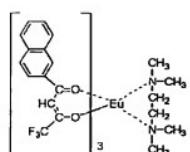


【0063】合成例4

4, 4, 4-トリフルオロオロ-1-(2-ナフチル)-1, 3-ブタンジオン【7. 98g、0. 03mol (東京化成社製)】、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン【1. 16g、0. 01mol (東京化成社製)】、塩化ユロビウム(III)六水和物【3. 66g、0. 01mol (和光純薬社製)】、及び1Nの水酸化ナトリウム30mlを、エタノール100ml中に混合、加熱攪拌(約40°Cで約2時間)することにより下記構造の目的物9g(発光化合物4)を得た。

【0064】

【化25】

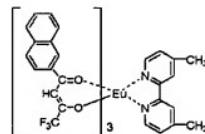


【0065】合成例5

4, 4, 4-トリフルオロオロ-1-(2-ナフチル)-1, 3-ブタンジオン【7. 98g、0. 03mol (東京化成社製)】、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジン【1. 84g、0. 01mol (和光純薬社製)】、塩化ユロビウム(III)六水和物【3. 66g、0. 01mol (和光純薬社製)】、及び1Nの水酸化ナトリウム30mlを、エタノール100ml中に混合、加熱攪拌(約40°Cで約2時間)することにより下記構造の目的物10g(発光化合物5)を得た。

【0066】

【化26】

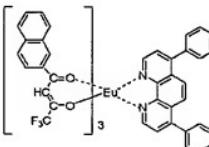


【0067】合成例6

4, 4, 4-トリフルオロオロ-1-(2-ナフチル)-1, 3-ブタンジオン【7. 98g、0. 03mol (東京化成社製)】、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン【3. 32g、0. 01mol (東京化成社製)】、塩化ユロビウム(III)六水和物【3. 66g、0. 01mol (和光純薬社製)】、及び1Nの水酸化ナトリウム30mlを、エタノール100ml中に混合、加熱攪拌(約40°Cで約2時間)することにより下記構造の目的物11g(発光化合物6)を得た。

【0068】

【化27】

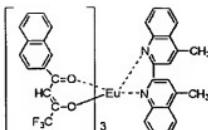


【0069】合成例7

4, 4, 4-トリフルオロオロ-1-(2-ナフチル)-1, 3-ブタンジオン【7. 98g、0. 03mol (東京化成社製)】、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビキノリン【2. 84g、0. 01mol (東京化成社製)】、塩化ユロビウム(III)六水和物【3. 66g、0. 01mol (和光純薬社製)】、及び1Nの水酸化ナトリウム30mlを、エタノール100ml中に混合、加熱攪拌(約40°Cで約2時間)することにより下記構造の目的物11g(発光化合物7)を得た。

50 【0070】

【化28】

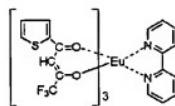


【0071】比較例化合物1の合成

4, 4, 4-トリフルオロオロ-1-(2-チエニル)-1, 3-ブタジオン [6. 66 g, 0. 03 mol] (東京化成社製)、2, 2'-ビピリジン [1. 56 g, 0. 01 mol] (和光純薬社製)、塩化ユロビウム (III) 六水和物 [3. 66 g, 0. 01 mol] (和光純薬社製)、及び1Nの水酸化ナトリウム30 mlを、エタノール100 ml中に混合、加熱搅拌 (約50°Cで約1時間) することにより8 gの下記構造の比較例化合物1を得た。

【0072】

【化29】

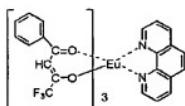


【0073】比較例化合物2の合成

4, 4, 4-トリフルオロオロ-1-フェニル-1, 3-ブタジオン [0. 03 mol (東京化成社製)]、1, 10-フェナントロリン [0. 01 mol (東京化成社製)]、塩化ユロビウム (III) 六水和物 [0. 01 mol (和光純薬社製)]、及び1Nの水酸化ナトリウム30 mlを、エタノール100 ml中に混合、加热搅拌 (約50°Cで約1時間) することにより10 gの下記構造の比較例化合物2を得た。

【0074】

【化30】



【0075】比較例化合物3の合成

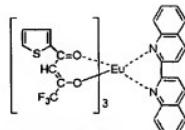
4, 4, 4-トリフルオロオロ-1-(2-チエニル)-1, 3-ブタジオン [0. 03 mol (東京化成社製)]、2, 2'-ビキノリン [0. 01 mol (東京化成社製)]、塩化ユロビウム (III) 六水和物

10

[0. 01 mol (和光純薬社製)]、及び1Nの水酸化ナトリウム30 mlを、エタノール100 ml中に混合、加熱搅拌 (50°Cで約1時間) することにより8 gの下記構造の比較例化合物3を得た。

【0076】

【化31】

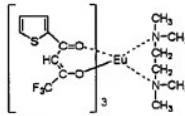


【0077】比較例化合物4の合成

4, 4, 4-トリフルオロオロ-1-(2-チエニル)-1, 3-ブタジオン [e0. 03 mol (東京化成社製)]、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン [0. 01 mol (東京化成社製)]、塩化ユロビウム (III) 六水和物 [0. 01 mol (和光純薬社製)]、及び1Nの水酸化ナトリウム30 mlを、エタノール100 ml中に混合、加熱搅拌 (約50°Cで約1時間) することにより7 gの下記構造の比較例化合物4を得た。

【0078】

【化32】



【0079】実施例1

この実施例では、上記合成例で得られた本発明の発光化合物1～4、及び比較例化合物1～4について評価を行った。評価の方法は、100 mlのエタノールにそれぞれの発光化合物20 mgを溶解させ、蛍光分光光度計（島津製作所社製のRF-5300PC）を用いて蛍光強度（フォトルミネッセンス強度）を測定した。比較例化合物1の蛍光強度を1. 00としたときの相対蛍光強度を表1に示す。

40 【0080】また、各化合物（発光化合物）の溶解度について比較した。溶解度の測定は、100 mlのエタノール、またはメチルイソブチルケトン（MIBK）に、それぞれの発光化合物を加熱溶解させ、24時間、室温にて放置後、不溶分をろ過により取り除き、溶解度を算出した。結果を表1に示す。

【0081】

【表1】

| 発光化合物 | 相対蛍光強度 | 溶解度 (g/100mL) | |
|---------|--------|---------------|-------|
| | | エタノール | MIBK |
| 発光化合物1 | 1. 15 | 0. 30 | 5以上 |
| 発光化合物2 | 1. 42 | 0. 04 | 2. 42 |
| 発光化合物3 | 1. 17 | 1. 44 | 5以上 |
| 発光化合物4 | 1. 21 | 5以上 | 5以上 |
| 比較例化合物1 | 1. 00 | 0. 21 | 2. 50 |
| 比較例化合物2 | 1. 02 | 0. 16 | 3. 96 |
| 比較例化合物3 | 0. 91 | 0. 83 | 3. 06 |
| 比較例化合物4 | 0. 85 | 5以上 | 5以上 |

【0082】また、図1に発光化合物1～4と比較例化合物1の発光スペクトルを示す。

【0083】実施例2

6.0 g のポリアミド系ワニス [ポリアミド樹脂 (10 部) とエチルアルコール (25 部) とイソブロピルアルコール (25 部)] 及び 4.0 g のメチルエチルケトンの混溶液に、発光化合物例 1 (1 g) を溶解してインキ組成物 (A) を調製した。インクジット記録装置 [エプソン社製の H G 5 1 3 0] を使用して、アルミ蒸着ポリエチルフィルム上にバーコード印刷し、これにブラックライトランプにより紫外光 (約 360 nm) を照射したところ、鮮明な赤色で発光した。

【0084】实施例3

実施例2で用いた発光化合物1を発光化合物5に代えた他は、実施例2と同様にインキ組成物(B)を作成した。インクジェット記録装置「エプソン社製のHG5130」を使用して、アルミ蒸着ポリエチレンフィルム上にバーコード印刷し、これにブラックライトランプにより紫外光(約360nm)を照射したところ、鮮明な赤色に発光した。

【0085】比較例1

実施例2で用いた発光化合物1を、比較例化合物1に代えた者は、実施例2と同様にインキ組成物（a）を作成した。このインキを用いてアルミ蒸着ポリエチレンフィルム上に、実施例2と同様にバーコード印刷し、これにブラックライトランプにより紫外光（約360nm）を照射したところ赤色に発光した。目視による評価では、発光強度は実施例2、3に比べ小さかった。

【0086】実施例4

50 g のメチルイソブチルケトンに、発光化合物 2 (1 g) を溶解し、これをエタノール 40 g により希釈した。これにボリブチラル樹脂 [积水化学社製のエクスム B-S (商品名)] 10 g を加えてインキ粗成物 (C) を調製した。インクジェット記録装置 [エプソン社製の HG 5130] を使用して、普通紙にバーコード印刷し、これにブラックライトランプにより紫外光 (約 360 nm) を照射したところ、鮮明な赤色に発光した。

未定

【0087】実施例5

実施例4で用いた発光化合物2を発光化合物6に代えた他は、実施例4と同様にインキ組成物(D)を作成した。インクジェット記録装置[エプソン社製のHG5130]を使用して、普通紙にバーコード印刷し、これにブラックライトランプにより紫外光(約360 nm)を照射したところ、鮮明な赤色に発光した。

【0088】比較例2

実施例4で用いた発光化合物2を、比較例化合物2に代えた他は、実施例4と同様にインキ組成物（b）を作成した。このインキ組成物を用いて実施例4と同様にバーコード印刷し、これにブラックライトランプにより紫外光（約360 nm）を照射したところ、赤色に発光した。自視による評価では、発光強度は実施例4、5に比べ小さかった。

【0089】実施例6

5.0 g のメチルイソブチルケトンに、発光化合物 3 (1 g) を溶解し、これをエタノール 40 g により希釈した。これにボリニアルアルコール 1.0 g を加えてインク組成物 (B) を調製した。インクジェット記録装置 [エプソン社製の HG 5130] を使用して、普通紙にバーコード印刷し、これにブラックライトランプにより紫外光 (約 360 nm) を照射したところ、赤色に発光した。

【0090】实施例7

実施例6で用いた発光化合物3を発光化合物7に代えた他は、実施例6と同様にインキ組成物(F)を作成した。インクジェット記録装置[エプソン社製のHG5130]を使用して、普通紙にバーコード印刷し、これにブラックライトランプにより紫外光(約360 nm)を照射したところ、赤色に発光した。

【0091】比較例3

実施例6で用いた発光化合物3を、比較例化合物3に代えた他は、実施例6と同様にインキ組成物(c)を作成した。このインキ組成物を用いて実施例6と同様にバーコード印刷し、これにブラックライトランプにより紫外

光(約360nm)を照射したところ、赤色に発光した。目視による評価では、発光強度は実施例6、7に比べ小さかった。

【0092】実施例8

90gのエタノールに、発光化合物4(1g)を溶解し、これにポリビニルアルコール10gを加えてインキ組成物(G)を調製した。インクジェット記録装置【エプソン社製のHG5130】を使用して、普通紙にバーコード印刷し、これにブラックライトランプにより紫外光(約360nm)を照射したところ、赤色に発光した。

【0093】比較例4

実施例8で用いた発光化合物4を、比較例化合物4に代えた他は、実施例8と同様にインキ組成物(d)を作成した。このインキ組成物を用いて実施例8と同様にバーコード印刷し、これにブラックライトランプにより紫外*

*光(約360nm)を照射したところ、赤色に発光した。目視による評価では、発光強度は実施例8に比べ小さかった。

【0094】実施例9

上記の各インキ組成物について発光強度を調べるため、インキの状態で紫外線を照射し、蛍光出力を測定した。蛍光出力は、各インキ組成物を透明ガラス瓶に入れ、励起中心波長360nmのブラックライトランプを用いて照射し、対物レンズでインキからの蛍光発光を受光し、10 分光器により分光した後、光電子増倍管により測定した。下記表2に、各インキ組成物の蛍光出力を、比較例インキ組成物aの初期時の蛍光出力を100%としたときの相対値で示した。

【0095】

【表2】

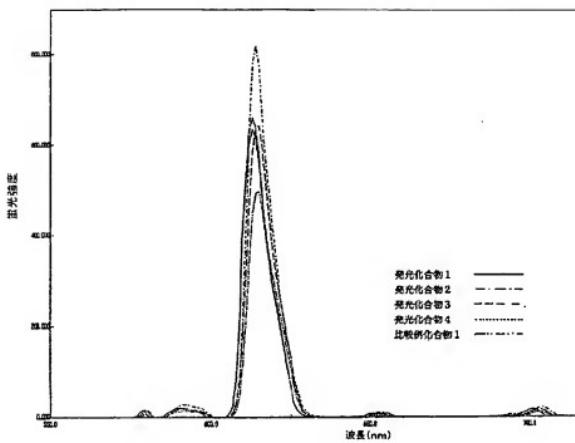
| | インキ組成物 | 発光化合物例 | 蛍光出力相対値(%) |
|------|--------|---------|------------|
| 実施例2 | (A) | 発光化合物1 | 114 |
| 実施例3 | (B) | 発光化合物5 | 116 |
| 実施例4 | (C) | 発光化合物2 | 140 |
| 実施例5 | (D) | 発光化合物6 | 142 |
| 実施例6 | (E) | 発光化合物3 | 119 |
| 実施例7 | (F) | 発光化合物7 | 120 |
| 実施例8 | (G) | 発光化合物4 | 122 |
| 比較例1 | (a) | 比較例化合物1 | 100 |
| 比較例2 | (b) | 比較例化合物2 | 104 |
| 比較例3 | (c) | 比較例化合物3 | 90 |
| 比較例4 | (d) | 比較例化合物4 | 84 |

【図面の簡単な説明】

※比較例化合物1の発光スペクトルである。

【図1】 合成例で得られた発光化合物1～4、及び比※

[図1]



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H086 BA54 BA55 BA59
 4J039 AB02 AB11 AD01 AD03 AD05
 AD06 AD10 AD18 AD22 AE02
 AE03 AE04 AE05 AE06 AE08
 AE09 AE11 BA39 BC01 BC02
 BC03 BC04 BC05 BC07 BC08
 BC09 BC10 BC11 BC13 BC14
 BC16 BC18 BC20 BC22 BC49
 BC54 BE02 BE12 BE16 BE22
 EA29 GA13 GA21 GA22